

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017380

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-417188
Filing date: 15 December 2003 (15.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

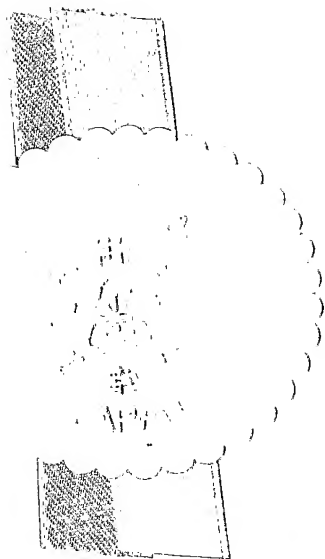
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 8 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 7 1 8 8]

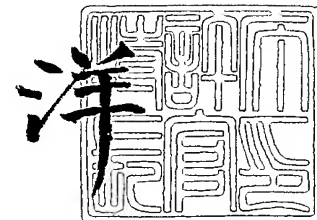
出 願 人 高 砂 香 料 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PA627352
【提出日】 平成15年12月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 堀 容嗣
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 中村 純士
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 沢木 智也
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 田中 茂
【特許出願人】
 【識別番号】 000169466
 【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100102668
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐伯 憲生
 【電話番号】 03-5205-2521
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039251
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0110992

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び／又はホウ酸類、及び硫酸水素塩を含んでなる多成分系酸化触媒。

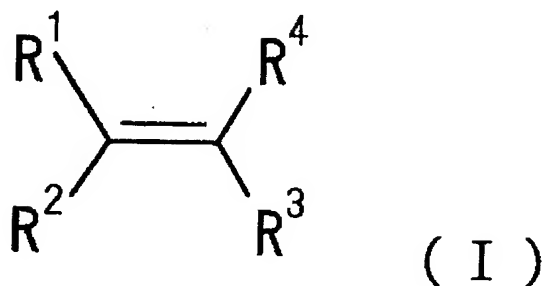
【請求項 2】

オレフィン類を過酸化水素で酸化してエポキシ化合物を製造する際に用いられる酸化触媒である、請求項 1 に記載の多成分系酸化触媒。

【請求項 3】

オレフィン類が一般式 (I)

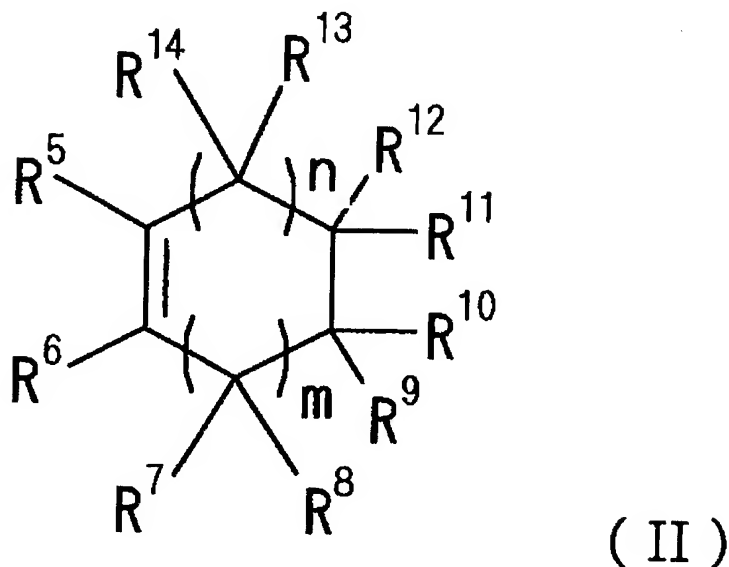
【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシ基若しくはその塩を表す。)

又は一般式 (II)

【化 2】



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカ

ルボキシ基若しくはその塩を表す。また、これら $R^5 \sim R^{14}$ の中の何れか複数個は、それらが結合する炭素原子と一緒に環を形成していてもよい。 m 及び n はそれぞれ独立して 0～4 の整数を表すが、 m 及び n が同時に 0 になることは無い。）

で示されるオレフィンである請求項 2 に記載の多成分系酸化触媒。

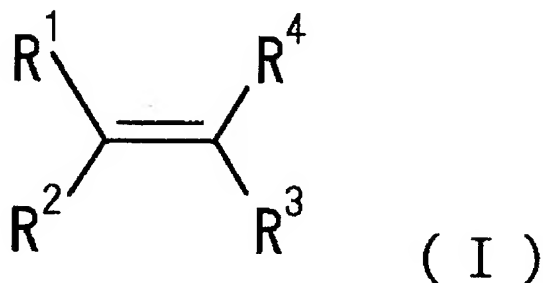
【請求項 4】

請求項 1 に記載の多成分系酸化触媒の存在下、オレフィン類を過酸化水素で酸化することを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法。

【請求項 5】

オレフィン類が一般式 (I)

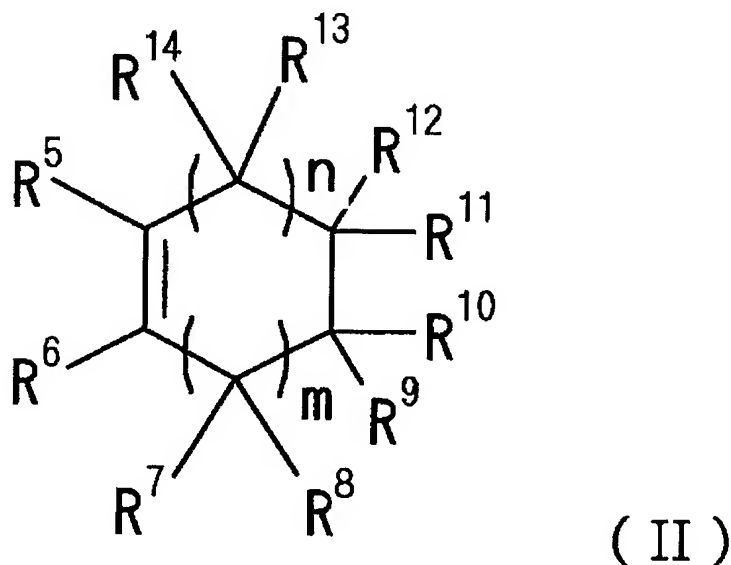
【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシ基若しくはその塩を表す。)

又は一般式 (II)

【化 4】



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカ

ルボキシ基若しくはその塩を表す。また、これら $R^5 \sim R^{14}$ の中の何れか複数個は、それらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成していてもよい。 m 及び n はそれぞれ独立して 0 ～ 4 の整数を表すが、 m 及び n が同時に 0 になることは無い。) で示されるオレフィンである請求項 4 に記載のエポキシ化合物の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】新規な多成分系酸化触媒及びこれを用いたエポキシ化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、タングステン化合物の存在下に過酸化水素を酸化剤として用いる酸化反応に関する。更に詳細には、本発明は、該酸化剤を用いたオレフィン類のエポキシ化反応に関する。本発明により得られるエポキシ化合物は、農薬又は医薬等の中間体、各種ポリマーの原料等として有用である。

【背景技術】

【0002】

オレフィン類を、助触媒を用いタングステン化合物と過酸化水素を酸化剤としてエポキシ化する反応は、従来より種々知られている。例えば、特許文献1には、 α -アミノメチルホスホン酸及び相間移動触媒を用いてエポキシ化する方法が記載されている。

また、特許文献2及び特許文献3には、オレフィン化合物及び第四級アンモニウム塩を含む有機相と、タングステン化合物及びリン酸類を含む水相とからなる二相系溶液に過酸化水素を添加するオレフィン類のエポキシ化方法が記載されている。

しかしながら、これらの方法は何れも、酸化しようとする基質によっては十分な触媒活性が得られないことが多いこと、また、前者の方法においては、必須成分の α -アミノメチルホスホン酸が高価であること、などの理由から、安価で汎用性が高く、且つ触媒活性の高い、新たな酸化触媒の出現が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】特開平8-27136号公報

【特許文献2】特開2003-192679号公報

【特許文献3】特開2003-192680号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記した如き現状に鑑みなされたもので、例えばオレフィン類のエポキシ化反応等に有効に使用し得る、安価で汎用性が高く、且つ触媒活性の高い、新たな多成分系酸化触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために本発明者らは鋭意検討を行った結果、タングステン化合物、過酸化水素、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び／又はホウ酸類、及び硫酸水素塩からなる多成分系酸化触媒が、高い触媒活性を有し、且つ汎用性も高く、該触媒を使用することにより高価な試薬や調製に煩雑さが伴う試薬等を用いることなく、エポキシ化反応が円滑に進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び／又はホウ酸類、及び硫酸水素塩を含んでなる多成分系酸化触媒に関する。

【0007】

また、本発明は、上記多成分系酸化触媒の存在下、オレフィン類を過酸化水素で酸化することを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の多成分系酸化触媒を用いて、過酸化水素によるオレフィンの酸化反応を行うことにより、種々の環状、非環状のオレフィン類を容易に且つ収率良く対応するエポキシ化合物とすることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に係る多成分系酸化触媒とは、単独で触媒作用を示す所謂酸化触媒の他に、主成分が単独で示す触媒作用を強化する作用を有する補助成分、例えば助触媒等を含んだ多成分からなる酸化触媒系のことを言う。

【0010】

本発明の多成分系酸化触媒において用いられるタングステン化合物としては、例えば、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸アンモニウムなどのタングステン酸塩及びその水和物や、12-タングストリン酸及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの塩、及びその水和物などが挙げられる。これらの中でもタングステン酸ナトリウム及びその水和物が好ましい。タングステン化合物は、単独又は2種以上適宜組み合わせ使用される。タングステン化合物の使用量は特に制限されないが、オレフィンに含まれる二重結合1モルに対してタングステン1グラム原子換算で0.001~1.0モル、好ましくは0.005~0.05モルである。

【0011】

本発明で用いられる第四級アンモニウム塩としては、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリオクチルエチルアンモニウム、塩化ジラウリルジメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルアンモニウム、塩化トリカプリルメチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等が挙げられ、また、塩化物ではなくこれらの臭化物、ヨウ化物でもよい。これら第四級アンモニウム塩の中でも塩化トリオクチルメチルアンモニウムが特に好ましい。

第四級アンモニウム塩は、単独又は2種以上適宜組み合わせ使用される。第四級アンモニウム塩の使用量は、タングステン1原子に対して0.1~10倍モルの範囲であるのが好ましく、0.2~2倍モルの範囲であるのがより好ましい。

【0012】

本発明で用いられるリン酸類としては、例えば、リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素アンモニウムなどが挙げられるが、リン酸がより好ましい。リン酸類の使用量は、該リン酸類に含まれるリンの当量として、タングステン1原子に対して0.1~1.0倍モル以上の範囲であるのが好ましく、0.2~2倍モル以上の範囲であるのがより好ましい。

【0013】

ホウ酸類としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、例えばホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム等のホウ酸アルカリ金属塩、例えば過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これらホウ酸類のうち、水和物が存在するものは、水和物を用いてもよい。また、例えばホウ酸アルカリ金属塩は、ホウ酸とアルカリ金属水酸化物とを反応させて調製したものをを用いてもよい。ホウ酸類の使用量は、タングステン化合物に対して、通常0.1~4倍モル、好ましくは0.3~2モル倍である。

【0014】

本発明において用いられる硫酸水素塩としては、例えば、硫酸水素ナトリウム及びその水和物、硫酸水素カリウム、硫酸水素アンモニウム等が挙げられるが、硫酸水素ナトリウム及びその水和物がより好ましい。硫酸水素塩の使用量は、タングステン1原子に対して通常0.5~20倍モル、好ましくは1~10倍モル、より好ましくは2~8倍モルである。

【0015】

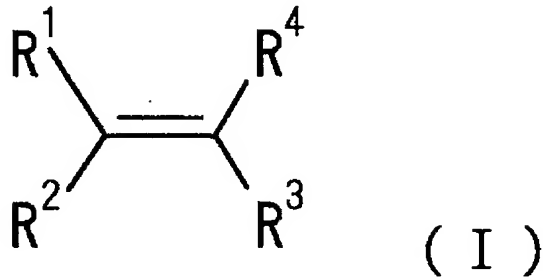
本発明に係るエポキシ化合物の製造方法において用いられる酸化剤の過酸化水素は、10~60重量%過酸化水素水溶液として容易に入手でき、一般に市販されている水溶液をそのまま、または適宜水で希釈して用いることができる。過酸化水素の濃度は特に限定されないが、安全性、反応効率などの点から、10~50重量%の範囲であることが好ましく、30~40重量%の範囲がより好ましい。過酸化水素の使用量は、オレフィン類に含

まれる二重結合 1 モルに対して 1～3 モルの範囲であることが好ましく、転化率、選択率などの点から、1. 2～2 モルの範囲がより好ましい。

【0016】

本発明に係るエポキシ化合物の製造方法において用いられるオレフィン類としては、例えば、下記一般式 (I)

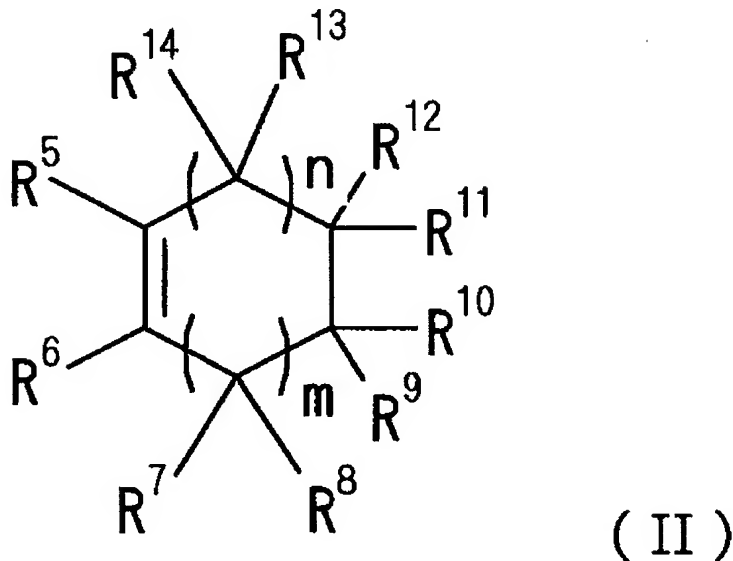
【化 5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシ基若しくはその塩を表す。)

又は一般式 (II)

【化 6】



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシ基若しくはその塩を表す。また、これら $R^5 \sim R^{14}$ の中の何れか複数個は、それらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成していてもよい。 m 及び n はそれぞれ独立して 0～4 の整数を表すが、 m 及び n が同時に 0 になることは無い。)

で示されるオレフィン類が挙げられる。

【0017】

上記一般式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアルキル基としては、例えば炭素数 1～20 の直鎖状又は分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、ステアリル基等の直鎖状又は分岐状のアルキル基、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、前記したようなアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；ヒドロキシ基；ニトロ基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基などが挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、これらのアリール基は置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、前記したようなアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；ヒドロキシ基；ニトロ基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基などが挙げられる。

【0018】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表される炭素-炭素二重結合を 1 個以上有するアルケニル基としては、基中の複数の炭素-炭素二重結合が互いに非共役関係にあり、且つ該炭素-炭素二重結合は上記一般式 (I) 中に示される炭素-炭素二重結合と非共役関係にあるものが挙げられる。これらのアルケニル基の具体例としては、例えばアリル基、メタリル基、プレニル基、7-オクテニル基、ネリル基、ゲラニル基等が挙げられる。これらのアルケニル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、前記したようなアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；ニトロ基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基などが挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられ、また、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表される複素環基としては、例えば、4～7員ラク톤環又は 4～7員ラクタム環等が好ましいものとして挙げられる。

【0019】

また、一般式 (II) における R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} で表されるそれぞれの基としては、前記一般式 (I) の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 に関する説明のところで挙げた基と同様な基が挙げられる。

また、これら R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の中の何れか複数個が、それらが結合する炭素原子と一緒に形成される環としては、脂肪族環又は芳香族環の何れでも良く、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を環の中に含有していてもよい脂肪族又は芳香族の複素環を形成していてもよい。

【0020】

一般式 (I) で表されるオレフィン類の具体例としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-デセン等の直鎖状オレフィン；3, 3-ジメチル-1-ブテン、4-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘプテン、2, 3, 4-トリメチル-2-ペンテン等の分岐状オレフィン；5-クロロ-2-メチル-2-ペンテン、シトロネリルプロミド、シトロネリルクロリド、ゲラニルクロリド、ゲラニルプロミド等のハロゲン化オレフィン；イソプレゴール等のヒドロキシ基置換オレフィン；スチレン、1-フェニル-1-プロペン等の芳香族系オレフィン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ゲラニル、酢酸ネリル、酢酸シトロネリル、酢酸ファルネシル、酢酸イソフィチル、桂皮酸メチル等のエステル型オレフィン；メチルビニルケトン、メシチルオキシド等のケトン型オレフィン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどの直鎖状非共役ジエン等を挙げることができる。

【0021】

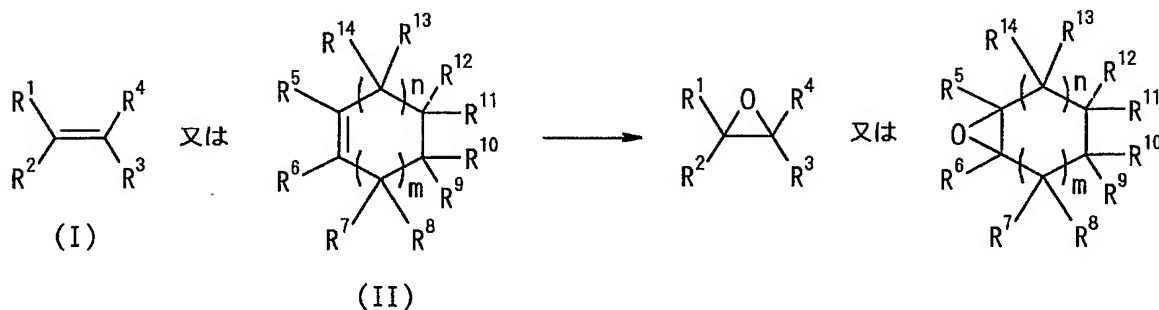
一般式 (II) で表されるオレフィン類の具体例としては、例えば、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン、1-メチルシクロヘキセン、4-イソプロピル-1-メチルシクロヘキセン、1, 5-ジメチルシクロオクテン、1, 2, 3, 3-テトラメチルシクロヘキセン等のシクロオレフィン類；1-クロロ-3-シクロヘキセン等のハロゲン化シクロオレフィン；1-メトキシ-3-シクロヘキセン等のアルコキシシクロオレフィン；1-アセトキシ-2-シクロヘキセン等のエステル型シクロオレフィン；1-アセチル-2-シクロヘキセン等のケトン型シクロオレフィン等が挙げられる。

また、一般式 (II) における R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の中の何れか複数個が、それらが結合する炭素原子と一緒になって形成される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を環の中に含有していてもよいオレフィン類の具体例としては、例えば、ピネン、ノルボルネン、ボルネン、2, 7, 7-トリメチル-2-ノルボルネン、オクタヒドロナフタレン等のビシクロ環化合物、8-オキサビシクロ[4, 3, 0]-3-ノネン-7-オン、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン-3-オン、(7又は1)-イソプロピル-(1又は7)-メチル-4-オキサトリシクロ[5.2.2.0^{2,6}]-8-ドデセン-3-オン等のトリシクロ環化合物等が挙げられる。

【0022】

本発明に係るエポキシ化反応は、例えば以下のスキームにより表される。

【化7】



【0023】

本発明に係るエポキシ化合物の製造法は溶媒の存在下または不存在下で行われる。溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、2, 6-ジメチルシクロオクタン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。この中で

も、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、オレフィン類に対して 0.1～50 倍重量の範囲が好ましく、作業性等の点から、0.2～20 倍重量がより好ましい。

本発明の製造法は用いる溶媒によって有機相と水相の 2 相系となる場合もあるが、そのような場合でも円滑に反応が進行する。

反応温度は、特に制限されるものではないが、過酸化水素の自己分解速度が低く抑えられ、目的物の選択率が高くなるような範囲であればよく、通常 0～90℃の範囲から選択されるが、20～60℃がより好ましい。

反応時間は、反応温度、反応溶媒、使用原料のモル比及びその他の反応条件等により自ずから異なり極めて流動的であるが、通常数時間～数十時間程度である。なお、その他の反応条件が同じである場合は、一般的には、反応時間が長い方が収率（転化率）が高い。

【0024】

本発明の製造方法は、オレフィン類、タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び硫酸水素塩を含む反応液に過酸化水素水溶液を逐次添加する方法でも、また、タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類、硫酸水素塩及び過酸化水素水溶液を含む反応液に、オレフィン類を逐次添加する方法でも、どちらの方法でも実施可能である。

また、本発明の製造方法は、反応液中の酸性度により選択率等が向上する場合がある。好ましい pH としては、1～6 であり、より好ましい pH は 1.5～3 である。pH の調整は、必要に応じて硫酸、塩酸等の無機酸；水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基；或いはトリエチルアミン等の有機塩基で行うことができる。

このようにして得られたエポキシ化合物は、分液、蒸留、晶析及び各種クロマトグラフィー等の常法により反応混合物から分離、取得することができる。なお、これら分離・精製操作を行う前に、反応混合物を亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤で処理しておくことが望ましい。

【0025】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、略号は、それぞれ以下の意味を表す。

Oct = n-オクチル基

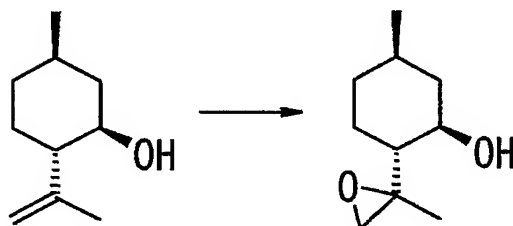
Me = メチル基

【実施例 1】

【0026】

L-イソプレゴールのエポキシ化

【化 8】



攪拌装置及び還流冷却器を取り付けた 500 mL 4 口フラスコ中に $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6.60 g, 0.02 mol)、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.90 g, 0.05 mol)、 $[(\text{Oct})_3\text{MeN}]\text{Cl}$ (4.04 g, 0.01 mol)、85% H_3PO_4 (0.98 g, 0.0085 mol)、トルエン 77 g 及び水 10 g を仕込み、溶液を 20% NaOH 水溶液 5.8 g で pH = 4.0 に調整した後、L-イソプレゴール 77.

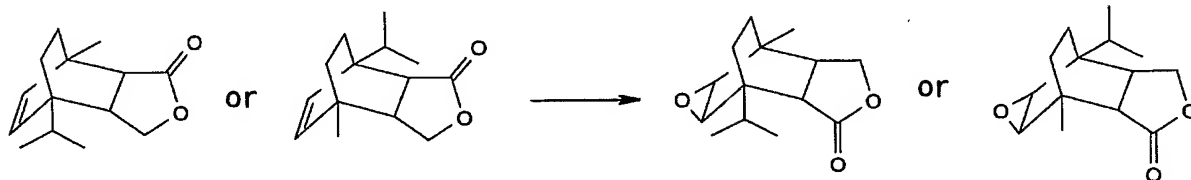
1 g (0.5 mol)を加え、攪拌下、30% H_2O_2 水溶液 (85 g、0.75 mol) を35℃～40℃の範囲で1.5時間かけて滴下した。更に40℃で10時間攪拌した後、反応液に20%亜硫酸ナトリウム水溶液 (161 g、0.26 mol) を攪拌下、40℃以下にて滴下した。静置後、分液して有機層を分取し、得られた有機層を水100 gで2回水洗した後、減圧下溶媒を留去し、粗エポキシド83.8 gを得た。このものをクライゼン蒸留器で蒸留を行い、イソプレゴールエポキシド71.0 g (GC純度=95.6%、沸点=93℃/533 Pa) が得られた。収率はイソプレゴール基準で83%であった。

【実施例2】

【0027】

(7又は1)－イソプロピル－(1又は7)－メチル－4－オキサトリシクロ[5.2.2.0^{2,6}]-8－ドデセン－3－オンのエポキシ化

【化9】



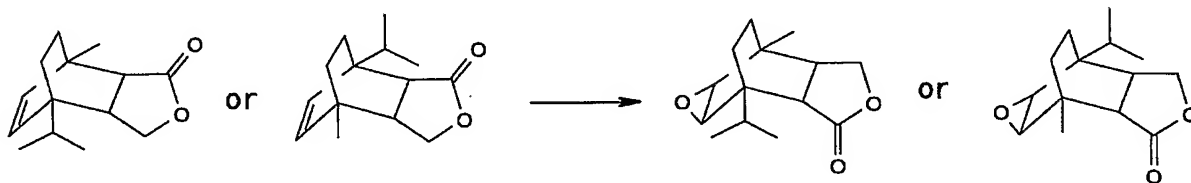
2 L 反応フラスコに、トルエン251.60 g、86% [(Oct)₃MeN]Cl 12.38 g (0.0263 mol)、 $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ 17.38 g (0.0527 mol)、 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 18.2 g (0.1317 mol)、85% H_3PO_4 3.04 g (0.0263 mol) 及び30% H_2O_2 水溶液477.85 g (4.2150 mol) を仕込み、室温で30分間攪拌後、40～50℃でオレフィン体580.4 g (2.6344 mol) のトルエン (251.6 g) 溶液を滴下した。滴下後、50℃にて24時間攪拌した後、反応液を攪拌下、20℃以下にて20% Na_2SO_3 水溶液2025.46 g (3.2140 mol) 中に滴下した。静置後、分液して有機層を分取し、水1160.78 gで2回水洗を行った後、トルエンを留去して、粗エポキシ体675 g (GC純度=83.40%) を収率90.34%で得た。

【実施例3】

【0028】

(7又は1)－イソプロピル－(1又は7)－メチル－4－オキサトリシクロ[5.2.2.0^{2,6}]-8－ドデセン－3－オンのエポキシ化

【化10】



オレフィン体17.90 g (81.2 mmol) をトルエン18 gに溶解し、 $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ 0.54 g (1.62 mmol)、[(Oct)₃MeN]Cl 0.33 g (0.812 mmol)、 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 0.56 g (4.06 mmol) 及び85% H_3PO_4 0.09 g (0.812 mmol) を加えた後、水浴下で50℃以下を保つようにしながら、30% H_2O_2 水溶液13.80 g (121.8 mmol) を滴下し、更に50℃で14時間攪拌、反応させた。反応後、氷浴で冷却しながら亜硫酸ナトリウム水溶液を攪拌下に滴下した後、分液して有機層を分取した。水洗後、有機層を濃縮したところ、白色固体のエポキシ体21.84 g (GC純度=84.23%) が収率9

5. 83%で得られた。

【実施例 4】

【0029】

実施例 3 において、反応時間を 14 時間から 5 時間に減らした以外は実施例 3 と全く同じ反応条件、同じ原料モル比で反応を行ない、オレフィンからエポキシ体への転化率を測定した。

結果を表 1 に示す。表中、mol% は基質のオレフィン体に対するものである。また、転化率は GC で測定した。

【実施例 5】

【0030】

実施例 3 において、硫酸水素塩を 5 mol% から 2 mol% に減らし、反応時間を 14 時間から 2 時間に減らした以外は実施例 3 と全く同じ反応条件、同じ原料モル比で反応を行ない、オレフィンからエポキシ体への転化率を測定した。

結果を表 1 に併せて示す。表中、mol% は基質のオレフィン体に対するものである。また、転化率は GC で測定した。

【0031】

比較例 1～5

実施例 3 において、多成分系触媒成分を種々変化させた実験を行ない、それぞれ比較例 1～5 とした。なお、実験操作は実施例 3 に準じ、反応温度は何れも 50℃ とした。

結果を表 1 に併せて示す。表中、mol% は基質のオレフィン体に対するものである。また、転化率は GC で測定した。

【0032】

【表 1】

比較例	タングステン酸類	mol%	第四級アンモニウム塩	mol%	酸類	mol%	硫酸水素塩	mol%	反応時間(hr)	転化率(%)
1	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	5							5	0
2	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	5	{(Oct) ₃ MeN}Cl	5					3	1.10%
3	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2	{(Oct) ₃ MeN}Cl	1	H ₃ PO ₄	1			6	27.10%
4	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2	{(Oct) ₃ MeN}Cl	1	H ₂ SO ₄	1			3	4.30%
5	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2	{(Oct) ₃ MeN}Cl	1			NaHSO ₄	2	3	5.40%
実施例	タングステン酸類	mol%	第四級アンモニウム塩	mol%	酸類	mol%	硫酸水素塩	mol%	反応時間(hr)	転化率(%)
4	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2	{(Oct) ₃ MeN}Cl	1	H ₃ PO ₄	1	NaHSO ₄	5	6	73.10%
5	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2	{(Oct) ₃ MeN}Cl	1	H ₃ PO ₄	1	NaHSO ₄	2	3	30.40%

【0033】

表 1 から明らかなように、硫酸水素塩を使用しない場合は何れも転化率が低く、また、硫酸水素塩を使用した場合でも酸類をしない場合は同様に転化率が低いことが判る。

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明の製造方法により得られるエポキシ化合物は、農薬又は医薬等の中間体、各種ポリマーの原料等として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、例えばオレフィン類のエポキシ化反応等に有効に使用し得る、安価で汎用性が高く、且つ触媒活性の高い、新たな多成分系酸化触媒と、これを触媒として用いたオレフィンの過酸化水素酸化によるエポキシ体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び／又はホウ酸類、及び硫酸水素塩を含んでなる多成分系酸化触媒に関する。また、本発明は、上記多成分系酸化触媒の存在下、オレフィン類を過酸化水素で酸化することを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法に関する。本発明の製造方法により得られるエポキシ化合物は、農薬又は医薬等の中間体、各種ポリマーの原料等として有用である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 9 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 3 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区蒲田五丁目 3 7 番 1 号

氏 名

高砂香料工業株式会社